

CURABLE COMPOSITION AND ITS USE

Publication number: JP8127724

Publication date: 1996-05-21

Inventor: SASAKURA HIDEFUMI; SUZUKI TOMOKO; HIGUCHI TOSHIHIKO

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **International:** C09K3/10; C08L101/00; C08L101/10; C09D201/02; C09D201/10; C09K3/10; C08L101/00; C09D201/02; (IPC1-7): C08L101/10; C09D201/10; C09K3/10

- **European:**

Application number: JP19940268972 19941101

Priority number(s): JP19940268972 19941101

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8127724

PURPOSE: To obtain a curable compsn. which gives a cured item having a surface hardly attracting dust by compounding a specific org. polymer and a polymer of a polyfunctional hydrolyzable silane compd. as the essential components. **CONSTITUTION:** This compsn. contains as the essential components an org. polymer having at least one reactive silyl group in the molecule and a polymer of a polyfunctional hydrolyzable silane compd. and is useful as a sealant and a coating agent. The org. polymer favorably is a deriv. of a polymer, such as of a polyether, a polyester, polyisobutylene, polychloroprene, or polybutadiene, a deriv. of a polyether being more favorable and a polyoxypropylene compd. having a reactive silyl group at the molecular end being the most favorable. Pref. examples of the silane compd. are methyltrimethoxysilane and tetramethoxysilane.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127724

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L101/10

C09D201/10

C09K 3/10

(21)Application number : 06-268972

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1994

(72)Inventor : SASAKURA HIDEFUMI

SUZUKI TOMOKO

HIGUCHI TOSHIHIKO

(54) CURABLE COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable compsn. which gives a cured item having a surface hardly attracting dust by compounding a specific org. polymer and a polymer of a polyfunctional hydrolyzable silane compd. as the essential components.

CONSTITUTION: This compsn. contains as the essential components an org. polymer having at least one reactive silyl group in the molecule and a polymer of a polyfunctional hydrolyzable silane compd. and is useful as a sealant and a coating agent. The org. polymer favorably is a deriv. of a polymer, such as of a polyether, a polyester, polyisobutylene, polychloroprene, or polybutadiene, a deriv. of a polyether being more favorable and a polyoxypropylene compd. having a reactive silyl group at the molecular end being the most favorable. Pref. examples of the silane compd. are methyltrimethoxysilane and tetramethoxysilane.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An organic polymer (A) which has at least one reactive silyl groups in intramolecular, and a hardenability constituent which uses a polymer (B) of a polyfunctional hydrolytic silane compound as an essential ingredient.

[Claim 2] A sealing agent which consists of hardenability constituent of claim 1.

[Claim 3] A coating obtained by having applied a hardenability constituent of claim 1 to a substrate, and having stiffened it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the coating using the sealing agent and this hardenability constituent which consist of a hardenability constituent in which performance with dust, etc. have been improved, and this hardenability constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the method of using it for a sealing agent, adhesives, etc. using the hardening reaction of the organic polymer which has reactive silyl groups at the end which is known as modified silicone system resin is known well, and is a useful method industrially. The polymer which has such reactive silyl groups is proposed by JP 45-36319 B, JP 46-17553 B, JP 61-18582 B, etc., for example.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the above-mentioned sealing agent had the problem that dirt, such as dust, adhered to the surface especially easily, when it was used outdoors. Therefore, surface dirt had to be removed by operation of damping with a damp towel etc., and reduction of the maintenance was a technical problem. This invention provides the coating using the sealing agent and hardenability constituent which consist of a hardenability constituent which can reduce a surface sex with dust, and this hardenability constituent.

[0004]

[Means for Solving the Problem]An organic polymer (A) in which this invention has at least one reactive silyl groups in intramolecular. And it is a coating obtained by having applied to a substrate a sealing agent which consists of a hardenability constituent which uses a polymer (B) of a polyfunctional hydrolytic silane compound as an essential ingredient, and this hardenability constituent, and this hardenability constituent, and having stiffened them.

[0005]

"An organic polymer (A)" used in this invention, It is preferred that they are derivatives, such as a polyether system polymer, a polyester system polymer, a polyisobutylene system polymer, a polychloroprene system polymer, and a polybutadiene system polymer, and it is preferred that it is especially a derivative of a polyether system polymer.

[0006]"Polyether which contains at least one reactive silyl groups in intramolecular" (only hereinafter "polyether (P)") is proposed by JP.3-47825 A, JP.3-72527 A, JP.3-43449 A, JP.3-79627 A, etc., for example.

[0007]Next, although a manufacturing method of polyether (P) is explained, an organic polymer (A) of this invention is not limited to polyether (P). As for polyether (P), it is preferred under existence of a catalyst that it is a derivative of polyoxalkylene which made alkylene oxide, such as propylene oxide, ethylene oxide, and butylene oxide, react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group, and was manufactured.

[0008]As a catalyst, an alkaline metal catalyst, a porphyrin complex catalyst, a composite metal cyanide complex catalyst, etc. are mentioned. By using a composite metal cyanide complex catalyst, a value of M_w/M_n is lower than a polyoxalkylene polymer manufactured using the conventional alkaline metal catalyst, and since a polyoxalkylene polymer of hypoviscosity is obtained more in the amount of polymers, it is more desirable.

[0009]As a composite metal cyanide complex, a thing of a statement can be used for JP.46-22750 B. A complex which uses zinchexacyano cobaltate as the main ingredients especially is preferred, and the ether and/or especially an alcholic complex are preferred. Here, as ether, ethyleneglycol dimethyl ether (glyme), diethyle glycol dimethyl ether (ig lime), etc. are preferred, and glyme is preferred especially from an ease of handling at the time of complex manufacture. As alcohol, tert-butanol given in JP.4-45123 A is preferred.

[0010]As for a functional group number of a polyoxalkylene polymer, two or more are preferred, and especially 2~4 are preferred. Specifically, a polyoxyethylene compound, a polyoxypropylene compound, a polyoxy butylene compound, polyoxy hexylene compounds, and/or these copolymers are mentioned.

[0011]They are polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, and polyoxypropylene tetraol most preferably. When using for a method of the following (b) or (**), a polyoxyalkylene polymer of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene mono-*a*, is also preferred.

[0012]Like a silicon content group which has the hydrolytic basis coupled directly with a silanol group or a silicon atom, reactive silyl groups cause a condensation reaction with hygroscopic surface moisture, a hardening agent, etc., can promote polymers quantification of polyether, and are shown by (1).

[0013]-SiX_aR³_{3-a}... (1)

However, a hydrolytic basis and are 1, 2, or 3 among a formula (1) a hydrocarbon group univalent [substitution of the carbon numbers 1~20, or unsubstituted] in R³, and X. [0014]R³ in a formula (1) has a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, or a preferred fluoro alkyl group, and a methyl group, an ethyl group, a propenyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, especially a phenyl group, etc. are preferred.

[0015]As X in a formula (1), a hydroxyl group, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, and a hydride group are illustrated. Among these, as for a carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom, six or less are preferred, and four especially or less are preferred. Desirable bases are a with a carbon number of four or less lower alkoxy group especially a methoxy group and an ethoxy basis, a propoxy group, a propenoxyl group, etc.

[0016]As for a in a formula (1), it is preferred that it is especially 2 or 3.

[0017]As for polyether (P), what introduces reactive silyl groups into an end of a polyoxalkylene polymer which has a functional group, and is manufactured is preferred so that it may state to the following (b), (**), and (**). Such a compound is liquefied at a room temperature, and when a hardened material holds pliability and uses for a sealing agent, adhesives, etc. also at low temperature comparatively, it is provided with the desirable characteristic.

[0018](**) A method to which a silane compound shown by polyoxalkylene polymer which has an olefin group, and a formula (2) is made to react under existence of the 8th group transition metal, such as Pt.

[0019]-SiX_aR³_{3-a}... (2)

R³, X, and a are the same as the above among a formula (2).

[0020]As a method of obtaining a polyoxalkylene polymer which has an olefin group here, A compound which has an olefin group and a functional group is made to react to terminal Hydroxyl groups of a polyoxalkylene polymer. When polymerizing a method or alkylene oxide combined by ether bond ester bond, a urethane bond, carbonate combination, etc. A method of polymerizing alkylene oxide by using as an initiator a compound which has a method or an olefin group, and a hydroxyl group which introduce an olefin group into a side chain, etc. are mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0021](**) How to make a compound shown by a formula (3) react to an end of a polyoxalkylene polymer which has a hydroxyl group.

[0022]

R³-SiX_a-R⁴-NCO ... (3)

the inside of a formula (3), R³, X, and a — the above — the same — R⁴ — a divalent hydrocarbon

group of the carbon numbers 1-17.

[0023] A compound of ** 1 can be shown as a compound shown by a formula (3).

[0024] [Formula 1] $(C_2H_5O)_3Si(CH_3)_3NCO, (CH_3O)_3Si(CH_2)_3NCO, (CH_3O)_2(CH_2)_3NCO, Si(CH_2)_3NCO, 3$

$(CH_3O)SiNCO, 2(CH_3O)Si(NCO)_2$

[0025] (***) A method to which W basis of the silane compound shown in this isocyanate group by a formula (4) is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to the end of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group and considering it as an isocyanate group end.

[0026] $R^3 - SiX_4 - R^4 - W \dots (4)$

$R^3, R^4, X, \text{ and } a$ are the same as the above among a formula (4). An active hydrogen containing group as which W was chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulphydryl group, and an amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0027] (**) A method to which an olefin group of a polyoxyalkylene polymer which has the olefin group obtained by a method described above, and a sulphydryl group of a silane compound shown by a formula (4) whose W is a sulphydryl group are made to react.

[0028] As for the number of reactive sily groups, it is preferred that it is 1.0 or more per molecule in a total molecule average.

[0029] Polymer distribution polyether which a polymer of a polymerization nature unsaturation group content monomer distributes may be sufficient as polyether (P).

[0030] As an organic polymer (A) in this invention, the number average molecular weights 1000-50000, especially an organic polymer of 5000-30000 are preferred. If elongation will become low and a number average molecular weight exceeds 50000 firmly [a hardened material] when a number average molecular weight of an organic polymer (A) is lower than 1000, pliability and elongation of a hardened material are satisfactory, but viscosity of the polymer itself [this] becomes remarkably high, and practicability becomes low. As for especially a number average molecular weight, 8000-30000 are preferred.

[0031] A polyfunctional hydrolytic silane compound is a compound which has the basis which 2-4 hydrolytic bases coupled directly with one silicon atom. "A polymer (B) of a polyfunctional hydrolytic silane compound" (only henceforth " a polymer (B)") many quantifies this compound according to condensation.

[0032] As a hydrolytic basis, an alkoxy group, an acyloxy group, an aryloxy group, a halogen atom, etc. are illustrated. It is an alkoxy group preferably and, as for especially the four or less carbon numbers, 1-2 pieces are preferred.

[0033] Functional group numbers of a polyfunctional hydrolytic silane compound are 2-4, and especially 3-4 are preferred. As an example of a desirable polyfunctional hydrolytic silane compound, silane compounds, such as a methyl trimethoxy run, a tetramethoxy silane, ethyltrimethoxysilane, a tetrathethoxysilane, vinyltrimetoxsilane, and phenyltrimethoxysilane, are mentioned.

[0034] A polymer (B) is a thing of the degree of many quantification which does not generate gel shape, a letter of branching, annular, and network structure in a polymer, and it is thought that it is the mixture in which what has a letter of branching, annular, and network structure in a thing with a moleculearity of a polyfunctional hydrolytic silane compound. There is a thing with straight chain contained. A polymer (B) used by this invention may be used as a mixture of what may use a thing with such structures alone, respectively, or has such structures.

[0035] A polymer of tetra alkoxysilane is mentioned as a desirable polymer (B). It is expressed with general formula $RO(Si(OR)_2O)_n$ if this is shown as a thing with straight-chain-shape structure.

[0036] In expresses the degree of many quantification of a polymer among a general formula. Usually, a polymer which can be obtained is a mixture of a polymer in which n differs, and the degree of many quantification is expressed with averaged n. Desirable n is 2-10 and especially 2-8 are preferred. Since it becomes become large too much and difficult to prepare the viscosity a hardenability constituent, a large thing does not have preferred n.

[0037] As R, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, are illustrated among a general formula. A polymer of a tetraethoxysilane whose polymer of a tetramethoxy silane or R whose R is a methyl group is an ethyl group from fields, such as the hydrolysis nature of an alkoxy group and condensation nature, is preferred. Two or more R may differ in one molecule.

[0038] As a commercial polymer (B), Mitsubishi Chemical 51 [MKC silicate MS], MS56, MSEP2, the col coat methylsilicate 51, the ethyl silicate 40 and 40T, 48, N103X, HAS-10, Matsumoto Trading Olga Chicks SI series, the ethyl silicate 40 made from the Tama chemicals, and 45 grades are mentioned.

[0039] In order to make high the degree of condensation of a polyfunctional hydrolytic silane compound at a polymer (B), organic acid, such as lactic acid and chloride, and inorganic acid can also be added to a polyfunctional hydrolytic silane compound. Therefore, a polymer (B) may contain a small amount of such acid.

[0040] In order to make a hardenability constituent of this invention promote hardening by humidity, a hardening accelerator catalyst which promotes a hardening reaction of reactive sily groups may be used for it. As a hardening accelerator catalyst, an alkyl titanate, an organic silicon titanate, Amine salt, such as carboxylate, such as bismuth tri-2-ethylhexanoate, tin octylate, and dibutyltin dilaurate, and dibutyl amine 2-ethylhexanoate, other acid catalysts, and a basic catalyst can be used.

[0041] A dehydrator may be added in order to improve storage stability further to a hardenability constituent of this invention. As a dehydrator, hydrolytic organicity siloxane compounds, such as ORUTOGI acid alkyls, vinyltrimetoxysilane, and a tetraethoxysilane, a hydrolytic organio titanium compound, etc. can be used.

[0042] If still more nearly required for a hardenability constituent of this invention, a bulking agent, a plasticizer, etc. may be contained. As a bulking agent, can use a publicly known bulking agent, and specifically, Fumes silica, sedimentation nature silica, a silico acid anhydride, hydrous silico acids, and a bulking agent like carbon black. Fibrous filiers, such as bulking agents, such as calcium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, bentonite, organio bentonite, ferro oxide, a zinc oxide, an active white, hydrogenation castor oil, and glass balloons, asbestos, glass fiber, and a filament, can be used.

[0043] As a plasticizer, can use a publicly known plasticizer and specifically Dioctyl phthalate, Phthalo ester, such as phthalic acid benzyl butyl ester, adipic acid octyl, Aliphatic-carboxylic-acid ester, such as succinic acid isodecyl, dibutyl sebacate, and butyl oleate. Epoxy plasticizers, such as phosphorio ester, such as glycol ester, such as pentaerythritol ester, and tricresyl phosphate, epoxidized soybean oil, and epoxy stearic acid benzyl, a chlorinated paraffin, etc. can be independent, or can use it with two or more sorts of mixtures.

[0044] A hardenability constituent of this invention may contain still more publicly known various additive agents etc. As an additive agent, adhesive grant agents, such as epoxysilane, an an mercaptosilane, and an epoxy resin, paints, various antiaging agents, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be used.

[0045] (B) Hydrophilic nature of a hardenability constituent of this invention is improving, therefore compatibility of the surface of a hardened material which this hardenability constituent hardens with rain is improving. Therefore, when it rains, a flow side of surface rain becomes uniform, it can be begun by rain to pour dust, and it is thought that a sex with dust is mitigable.

[0046] This invention is a sealing agent which consists of the above-mentioned hardenability constituent again. Since a hardenability constituent of this invention is hardened under hygroscopic-surface-moisture existence at a room temperature and serves as a rubber elastomer, it is preferred to use it especially as an elastic sealing agent. When it is used as a sealing agent, it has the advantage that the hardened material surface which this constituent hardens has a high effect of mitigation of a sex with dust, and antifouling property is high.

[0047] This invention is a coating obtained by having applied the above-mentioned hardenability constituent to a substrate, and having stiffened it again. Since a coating obtained by having applied a hardenability constituent of this invention to a substrate, and having stiffened it has a high effect of mitigation of a sex with dust and its antifouling property is high, it can aim at reduction of a maintenance. Therefore, antifouling property of a substrate can be planned by covering a hardenability constituent of this invention on the surface of a substrate for which especially

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?jijie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i... 2008/07/04

antifouling property is needed, and considering it as a coating. As a substrate, a hardened material etc. which harden sealing agents other than a metal plate, a board made of a synthetic resin, a sheet, and a hardenability constituent of this invention are mentioned.

[0048]

[Example] Hereafter, although an example (Examples 1-5, Examples 8-11) and a comparative example (Examples 6-7, Examples 12-13) explain this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0049] [Example 1 of manufacture] Propylene oxide was polymerized with the zinchetacyno cobaltate catalyst by having used the diethylene glycol propylene oxide addition of the molecular weight 1000 as the initiator, and polyoxypropylene diol of the average molecular weight 10000 was obtained. Isocyanate propylmethyl dimethoxysilane was added to this, the urethane-ized reaction was performed, the hydroxyl group of both ends was changed into the methyl dimethoxyl silyl group, and the organic polymer (P1) which has an average of 1.2 reactive silyl groups per molecule was obtained.

[0050] [Example 2 of manufacture] Propylene oxide was polymerized with the zinchetacyno cobaltate catalyst by having used the diethylene glycol propylene oxide addition of the molecular weight 1000 as the initiator, and polyoxypropylene diol of the average molecular weight 17000 was obtained. After adding the methanol solution of sodium methylate to this and removing methanol, the allyl chloride was added and terminal hydroxyl groups was changed into the allyloxy group. Furthermore, the addition reaction of the methyl dimethoxysilane was carried out by having made chloroplatinic acid into the catalyst, and the organic polymer (P2) which has an average of 1.6 reactive silyl groups per molecule was obtained.

[0051] [Example 3 of manufacture] Propylene oxide was polymerized with the zinchetacyno cobaltate catalyst by having used the glycerin propylene oxide addition of the molecular weight 1000 as the initiator, and polyoxypropylene triol of the average molecular weight 15000 was obtained. After adding the methanol solution of sodium methylate to this and removing methanol, the allyl chloride was added and terminal hydroxyl groups was changed into the allyloxy group. Furthermore, the addition reaction of the methyl dimethoxysilane was carried out by having made chloroplatinic acid into the catalyst, and the organic polymer (P3) which has an average of 1.8 reactive silyl groups per molecule was obtained.

[0052] [Example 4 of manufacture] After mixing powder caustic alkali of sodium to polyoxypropylene diol of the average molecular weight 4000, made it react to bromochloromethane, it was made to react to an allyl chloride further, and terminal hydroxyl groups was used as the allyloxy group. Furthermore, the addition reaction of the methyl dimethoxysilane was carried out by having made chloroplatinic acid into the catalyst, and the organic polymer (P4) was obtained. The average molecular weight of polyoxypropylene diol conversion of this organic polymer was 11000.

[0053] [Example 5 of manufacture] The tetraethoxysilane was hydrolyzed and the silane compound (B1) of the average molecular weight 744 which is a polymer of a tetraethoxysilane was obtained.

[0054] [Example 6 of manufacture] The tetramethoxy silane was hydrolyzed and the silane compound (B-2) of the average molecular weight 390 which is a polymer of a tetramethoxy silane was obtained. [0055] [Example 1-7] As opposed to 100 copies (it is [a weight section and the following] the same) of the organic polymers P1-P4, 50 copies of dioctyl phthalate, 120 copies of calcium carbonate, ten copies of titanium oxide, Three copies of hydrogenation castor oil, three copies of vinyltrimetoxysilane, one copy of phenolic antioxidant, The silane compound B1 or B-2 shown in two copies of aminosilanes and a table was kneaded as five copies and a curing catalyst for silicon resin under the conditions into which hygroscopic surface moisture does not go two copies of dibutyltin dilaurate, and the hardenability constituent was obtained (Examples 1-5).

[0056] The silane compound B1 - B-2 were not bland, and also the hardenability constituent was obtained similarly (Example 6). Furthermore instead of the silane compound B1 - B-2, the hardenability constituent which added five copies of tetraethoxysilane (silane compound (B3)) was obtained (Example 7).

[0057] By exposing to humidity, these constituents started hardening promptly and changed to the good rubber elastomer. The result of having evaluated the surface contamination nature three months after exposing a presentation and hardened material of each hardenability constituent to the outdoors is shown in Table 1. Evaluation of surface contamination nature made O fitness, and made x

poor.

[0058] [Example 8-13] When the hardenability constituent obtained in Example 2 and Example 4 was applied to the substrate shown in Table 2 by a thickness of 2 mm and having been exposed to humidity, hardening was started promptly and the hardened material obtained the coating firmly pasted up on the base material surface. The result of having evaluated the surface contamination nature three months after exposing this coating to the outdoors further is shown in Table 2.

Examples 12-13 look at the surface contamination nature of substrate I and RO which is not covered with a hardenability constituent for comparison. Substrate I shows an aluminum plate and substrate RO shows a poly chloridation vinyl sheet. Evaluation of surface contamination nature is the same as that of the above.

[0059]

[Table 1]

例	1	2	3	4	5	6	7
有機酸合物	P1	P2	P3	P4	P2	P2	P2
シリコン化合物	B1	B1	B1	B1	B2	-	B3
表面拘束性	O	O	O	O	O	x	x

[Table 2]

例	8	9	10	11	12	13
硬化促進剤	B1	B1	B1	B1	B1	-
基材	1	□	1	□	1	□
表面拘束性	O	O	O	O	x	x

[0060]

[0061] [Effect of the Invention] Preventable contamination nature of the surface of the coating obtained by having applied to the substrate the hardened material and hardenability constituent of this invention which harden a hardenability constituent, and having stiffened them is improving extremely.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-127724

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 101/10
C 0 9 D 201/10
C 0 9 K 3/10

識別記号
LTB
PDP
G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-268972	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)11月1日	(72)発明者	笹倉 英史 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	鈴木 智子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	樋口 俊彦 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 硬化性組成物およびその用途

(57)【要約】

【構成】末端に反応性シリル基を有するポリオキシプロピレン、および、テトラエトキシシラン等の多官能加水分解性シラン化合物の多量体、を必須成分とする硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤、および、該組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物。

【効果】防汚性が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有する有機重合体(A)、および多官能加水分解性シラン化合物の多量体(B)、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】請求項1の硬化性組成物からなるシーリング剤。

【請求項3】請求項1の硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は塵つき性能等が改善された硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤および該硬化性組成物を用いる被覆物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、変成シリコーン系樹脂として知られるような、末端に反応性シリル基を有する有機重合体の硬化反応を利用して、シーリング剤、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。そのような反応性シリル基を有する重合体は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報、特公昭61-18582号公報などに提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のシーリング剤は屋外で使用した場合、特に、表面に塵等の汚れが付着しやすいという問題があった。したがって、表面の汚れを水拭き等の操作で除去しなければならずメンテナンスの低減が課題であった。本発明は表面の塵つき性を軽減できる硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤および硬化性組成物を用いる被覆物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有する有機重合体(A)、および多官能加水分解性シラン化合物の多量体(B)、を必須成分とする硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤、および、該硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物である。

【0005】本発明において使用される、「分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を含有する有機重合体」(以下、単に「有機重合体(A)」という)は、ポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリイソブチレン系重合体、ポリクロロブレン系重合体、ポリブタジエン系重合体等の誘導体であることが好ましく、ポリエーテル系重合体の誘導体であることが特に好ましい。

【0006】「分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を含有するポリエーテル」(以下、単に「ポリエーテル(P)」という)は、例えば、特開平3-47825

号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-43449号公報、特開平3-79627号公報等に提案されている。

【0007】次にポリエーテル(P)の製造方法について説明するが、本発明の有機重合体(A)はポリエーテル(P)に限定されない。ポリエーテル(P)は、触媒の存在下、少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物等の開始剤にプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを反応させて製造されたポリオキシアルキレンの誘導体であることが好ましい。

【0008】触媒としては、アルカリ金属触媒、ポルフィリン錯体触媒、複合金属シアン化物錯体触媒等が挙げられる。複合金属シアン化物錯体触媒を使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体よりM_n/M_wの値が低く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体が得られるので好ましい。

【0009】複合金属シアン化物錯体としては特公昭46-27250号公報に記載のものが使用できる。特に亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が特に好ましい。ここで、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体製造時の取扱いの容易さから特にグライムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報記載のt-ブタノールが好ましい。

【0010】ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましく、特に2~4が好ましい。具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物および/またはこれらとの共重合体が挙げられる。

【0011】最も好ましくはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオール等のオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も好ましい。

【0012】反応性シリル基とは、シラノール基やケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有するケイ素含有基のように、湿分や硬化剤等により縮合反応を起こしポリエーテルの高分子量化を促進しうるものであり、(1)により示される。

【0013】-SiX_aR^b₁...R^b_n (1)
ただし、式(1)中、R^bは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3である。

【0014】式(1)中のR^bは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基が好まし

く、メチル基、エチル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が特に好ましい。

【0015】式(1)中のXとしては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基が例示される。このうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましい基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等である。

【0016】式(1)中のaは2または3であることが特に好ましい。

【0017】ポリエーテル(P)は、下記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)に述べるよう、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に反応性シリル基を導入して製造されるものが好ましい。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング剤、接着剤等に利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0018】(イ)オレフィン基を有するポリオキシアルキレン重合体と式(2)で示されるシラン化合物を、Pt等の第8族遷移金属の存在下で反応させる方法。

【0019】HSiX_aR'_{3-a}···(2)

式(2)中、R'、X、aは前記に同じ。

【0020】ここでオレフィン基を有するポリオキシアルキレン重合体を得る方法としては、オレフィン基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法またはオレフィン基および水酸基を有する化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを重合する方法等が挙げられる。

【0021】(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(3)で示される化合物を反応させる方法。

【0022】

R'_{3-a}SiX_a-R'-NCO···(3)

式(3)中、R'、X、aは前記に同じ、R'は炭素数1~17の2価炭化水素基。

【0023】式(3)で示される化合物としては化1の化合物を示しうる。

【0024】

【化1】(C₂H₅O)₃Si(CH₃)₂NCO、
(CH₃O)₃Si(CH₃)₂NCO、
(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₃)₂NCO、
(CH₃O)₂SiNCO、

(CH₃O)₂Si(NCO)₂。

【0025】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリエンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(4)で示されるシラン化合物のW基を反応させる方法。

【0026】R'_{3-a}-SiX_a-R'-W···(4)
式(4)中、R'、R'、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。

【0027】(ニ)上記に述べた方法により得たオレフィン基を有するポリオキシアルキレン重合体のオレフィン基と、Wがメルカブト基である式(4)で示されるシラン化合物のメルカブト基を反応させる方法。

【0028】反応性シリル基数は全分子平均で1分子当たり1.0個以上であることが好ましい。

【0029】また、ポリエーテル(P)は重合性不饱和基含有モノマーの重合体が分散してなるポリマー分散ポリエーテルでもよい。

【0030】本発明における有機重合体(A)としては、数平均分子量1000~50000、特に5000~30000の有機重合体が好ましい。有機重合体(A)の数平均分子量が1000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が50000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなり、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000~30000が好ましい。

【0031】多官能加水分解性シラン化合物は1個のケイ素原子に加水分解性基が2~4個直接結合した基を有する化合物である。「多官能加水分解性シラン化合物の多量体(B)」(以下、単に「多量体(B)」という)はこの化合物を縮合により多量化したものである。

【0032】加水分解性基としては、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシリオキシ基、アリールオキシ基、アミノキシ基、アミド基、ケトオキシム基、イソシアネート基、ハロゲン原子等が例示される。好ましくはアルコキシ基であり、その炭素数は4個以下、特に1~2個が好ましい。

【0033】多官能加水分解性シラン化合物の官能基数は2~4であり、特に3~4が好ましい。好ましい多官能加水分解性シラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシシラン等のシラン化合物が挙げられる。

【0034】多量体(B)は、硬化性組成物中でゲル状生成物を生成しない多量化度のものである。ここで、多量化度とは多官能加水分解性シラン化合物の縮合分子数を意味する。多量体には直鎖状、分枝状、環状、網目状

構造を持つものがあり、通常は直鎖状構造を持つものまたは直鎖状構造を持つものに分枝状、環状、網目状構造を持つものが含まれている混合物であると考えられる。本発明で用いる多量体(B)はこれらの構造を持つものをそれぞれ単独で使用してもよくあるいはこれらの構造を持つものの混合物として使用してもよい。

【0035】好ましい多量体(B)としては、テトラアルコキシシランの多量体が挙げられる。これを直鎖状構造を持つものとして示せば、一般式RO(Si(OR)_nO)Rで表される。

【0036】一般式中、nは多量体の多量化度を表す。通常入手できる多量体はnが異なる多量体の混合物であり、その多量化度は平均したnで表される。好ましいnは2~10であり、特に2~8が好ましい。nが大きいものはその粘度が大きくなりすぎ、硬化性組成物の調合が難しくなるため好ましくない。

【0037】一般式中、Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が例示される。アルコキシ基の加水分解性、縮合性等の面から、Rがメチル基であるテラメトキシシランの多量体またはRがエチル基であるテラエトキシシランの多量体が好ましい。また複数のRは1分子中で異なっていてもよい。

【0038】市販の多量体(B)としては、三菱化学製のMKCシリケートMS51、MS56、MSE P2、コルコート製のメチルシリケート51、エチルシリケート40、40T、48、N103X、HAS-10、マツモト交商製のオルガチックスSIシリーズ、多摩化学製のエチルシリケート40、45等が挙げられる。

【0039】多量体(B)には、多官能加水分解性シラン化合物の縮合度を高くするために多官能加水分解性シラン化合物に乳酸、塩酸等の有機酸、無機酸を添加することもできる。よって、多量体(B)はそのような酸を微量含んでいてもよい。

【0040】本発明の硬化性組成物には、湿気による硬化を促進させるために、反応性シリル基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。硬化促進触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス-2-エチルヘキサノエート、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート等のカルボン酸塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキサノエート等のアミン塩、並びに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。

【0041】また本発明の硬化性組成物にはさらに貯蔵安定性を改良するために脱水剤を添加してもよい。脱水剤としては、オルトギ酸アルキル類、ビニルトリメチシラン、テラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物等を使用しうる。

【0042】本発明の硬化性組成物にはさらに必要であ

れば、充填剤、可塑剤等を含有しうる。充填剤としては公知の充填剤が使用でき、具体的には、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ひまし油およびガラスパルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維およびフィラメント等の繊維状充填剤が使用できる。

【0043】可塑剤としては、公知の可塑剤が使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸オクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル、ペントエリスリトールエステル等のグリコールエステル類、リン酸トリクロレジル等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0044】本発明の硬化性組成物は、さらに公知の種々の添加剤等を含有しうる。添加剤としては、エポキシシラン、メルカブトシラン、エポキシ樹脂等の接着性付与剤、顔料、各種老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0045】本発明の硬化性組成物は多量体(B)を含有することにより、親水性が向上しており、そのため、該硬化性組成物が硬化してなる硬化物の表面は、雨との親和性が向上している。よって、雨が降った場合、表面の雨の流れ面が均一となり、塵を雨により流したことができる、塵つき性を軽減できるものと考えられる。

【0046】本発明はまた、上記硬化性組成物からなるシーリング剤である。本発明の硬化性組成物は、室温で湿分存在下で硬化し、ゴム弾性体となるので、特に弾性シーリング剤として使用することが好ましい。シーリング剤として使用した場合、該組成物が硬化してなる硬化物表面は塵つき性の軽減の効果が高く、防汚性が高いという利点を有する。

【0047】本発明は、また上記硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物である。

【0048】本発明の硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させることにより得られる被覆物は、塵つき性の軽減の効果が高く、防汚性が高いため、メンテナンスの低減を図ることができる。よって、特に防汚性が必要とされる基材の表面に本発明の硬化性組成物を被覆し、被覆物とすることにより、基材の防汚性を図ることができる。基材としては、金属板、合成樹脂製の板やシート、本発明の硬化性組成物以外のシーリング剤を硬化してなる硬化物等が挙げられる。

【実施例】以下、本発明を実施例(例1~5、例8~1

1) および比較例(例6~7、例12~13)により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0049】[製造例1]分子量1000のジェチレングリコール-プロビレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロビレンオキシドの重合を行い、平均分子量10000のポリオキシプロビレンジオールを得た。これにイソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端の水酸基をメチルジメトキシシリル基に変換し、1分子当たり平均1.2個の反応性シリル基を有する有機重合体(P1)を得た。

【0050】[製造例2]分子量1000のジェチレングリコール-プロビレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロビレンオキシドの重合を行い、平均分子量17000のポリオキシプロビレンジオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.6個の反応性シリル基を有する有機重合体(P2)を得た。

【0051】[製造例3]分子量1000のグリセリン-プロビレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロビレンオキシドの重合を行い、平均分子量15000のポリオキシプロビレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.8個の反応性シリル基を有する有機重合体(P3)を得た。

【0052】[製造例4]平均分子量4000のポリオキシプロビレンジオールに粉末苛性ソーダを混合した後、プロモクロロメタンと反応させ、さらに塩化アリルと反応させて、末端水酸基をアリルオキシ基とした。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体(P4)を得た。この有機重合体のポリオキシプロビレンジオール換算の平均分子量*

*は11000であった。

【0053】[製造例5]テトラエトキシシランを加水分解して、テトラエトキシシランの多量体である平均分子量744のシラン化合物(B1)を得た。

【0054】[製造例6]テトラメトキシシランを加水分解して、テトラメトキシシランの多量体である平均分子量390のシラン化合物(B2)を得た。

【0055】[例1~7]有機重合体P1~P4の10

0部(重量部、以下同じ)に対し、フタル酸ジオクチル50部、炭酸カルシウム120部、酸化チタン10部、水添ヒマシ油3部、ビニルトリメトキシシラン3部、フェノール系酸化防止剤1部、アミノシラン2部および表に示したシラン化合物B1またはB2を5部、シリコン樹脂用硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート2部を湿分の入らない条件下で混練し硬化性組成物を得た(例1~5)。

【0056】また、シラン化合物B1~B2を配合しない他は同様にして硬化性組成物を得た(例6)。さらにシラン化合物B1~B2の代わりに、テトラエトキシラン(シラン化合物(B3))5部を添加した硬化性組成物を得た(例7)。

【0057】これらの組成物は、湿気にさらすことにより直ちに硬化を開始して良好なゴム弹性体に変化した。各硬化性組成物の組成並びに硬化物を屋外に暴露して3カ月後の表面汚染性を評価した結果を表1に示す。表面汚染性の評価は○を良好、×を不良とした。

【0058】[例8~13]例2、例4で得た硬化性組成物を表2に示す基材に2mmの厚さで塗布し、湿気にさらしたところ、直ちに硬化を開始し、硬化物が基材表面に強固に接着した被覆物を得た。該被覆物をさらに屋外に暴露して3カ月後の表面汚染性を評価した結果を表2に示す。例12~13は比較のため、硬化性組成物で被覆しない、基材イ、ロの表面汚染性を見たものである。基材イはアルミニウム板を、基材ロはポリ塩化ビニルシートを示す。表面汚染性の評価は上記と同様である。

【0059】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7
有機重合体	P1	P2	P3	P4	P2	P2	P2
シラン化合物	B1	B1	B1	B1	B2	-	B3
表面汚染性	○	○	○	○	○	×	×

【0060】

【表2】

例	8	9	10	11	12	13
硬化性組成物	例2	例2	例4	例4	—	—
基材	イ	口	イ	口	イ	口
表面汚染性	○	○	○	○	×	×

【0061】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物を硬化してなる硬化物や硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことに

より得られる被覆物の表面は汚れ防止性がきわめて向上している。

10